

СПЕКТРОСКОПИЯ КР И ИК СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ Коробатова Н.М.¹, Штенберг М.В.¹, Иванова Т.Н.¹, Королева О.Н.^{1,2}¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, n.korobatova@yandex.ru²Филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Миассе

Исследование германосиликатных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов химии, геохимии, материаловедения и некоторых других междисциплинарных наук. Наличие в системе двух аналогичных катионов-стеклообразователей придает исследованию особый интерес: кроме четырехкоординированных атомов кремния и германия, она содержит пяти- и шестикоординированные атомы (Ge(V) и Ge(VI)). В работе [Bykov et al., 2011] были изучены стекла и расплавы германосиликатов натрия методом спектроскопии комбинационного рассеяния с содержанием натрия 33% и содержанием германия от 20 до 40%, в диапазоне температур от 20 до 1100 °С. Нами было установлено, что неупорядоченная сетка германосиликатного стекла образована листовыми анионными группировками из тетраэдров SiO_4 и GeO_4 с одним немостиковым атомом кислорода (Q^3 - единицы), а расплав состоит из отдельных анионов – фрагментов этих слоев. При взаимодействии оксида - модификатора (Na_2O) с оксидами стеклообразователями (SiO_2 и GeO_2) происходит равномерная деполимеризация и образующиеся в результате такого

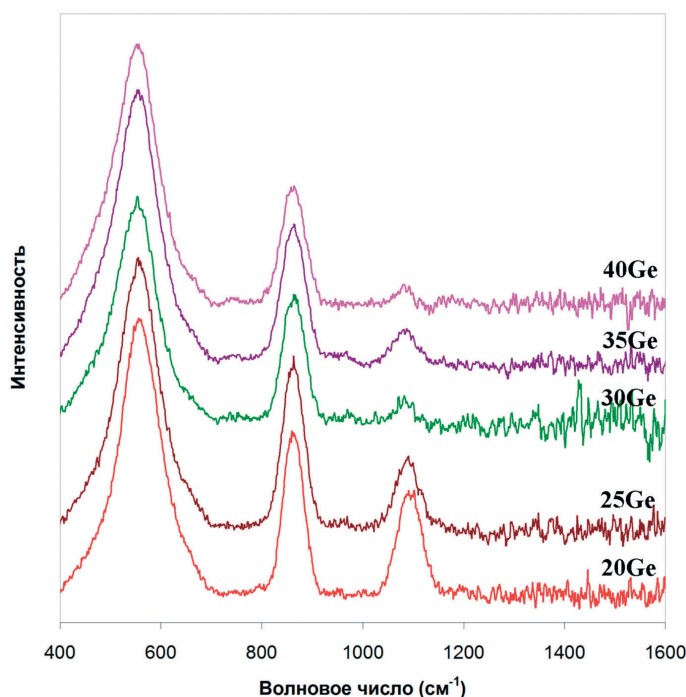


Рис. 1. Спектры КР германосиликатных стекол составов (мол. %): 80(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)20 GeO_2 , 75(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)25 GeO_2 , 70(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)30 GeO_2 , 65(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)35 GeO_2 , 60(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)40 GeO_2

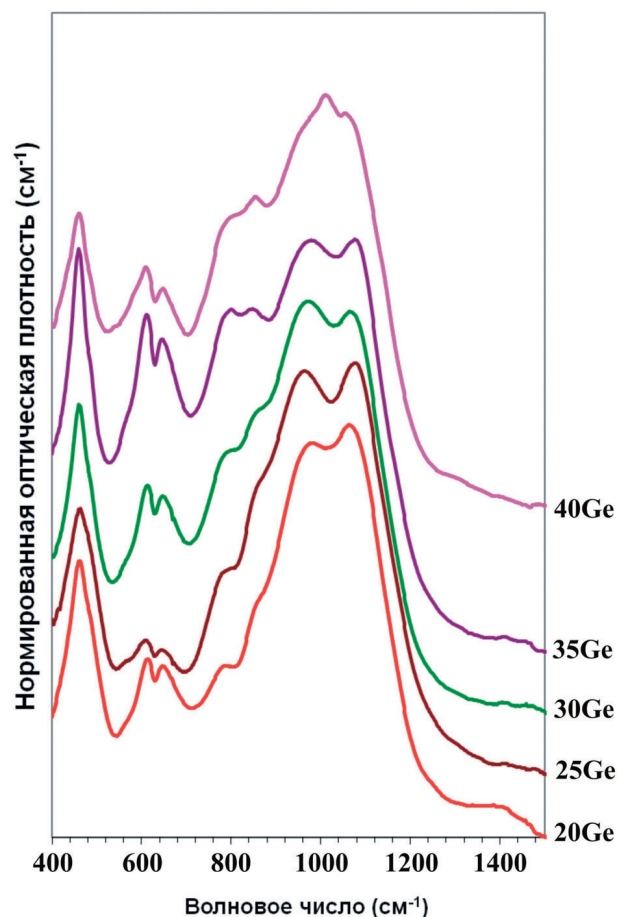


Рис. 2. Спектры ИК германо-силикатных стекол составов (мол. %): 80(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)20 GeO_2 , 75(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)25 GeO_2 , 70(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)30 GeO_2 , 65(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)35 GeO_2 , 60(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)40 GeO_2

взаимодействия немостиковые атомы кислорода статистически распределены между силикатными и германатными структурными единицами.

В данной работе нами были изучены германосиликатных стекла составов (мол. %): 80(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)20 GeO_2 , 75(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)25 GeO_2 , 70(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)30 GeO_2 , 65(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)35 GeO_2 , 60(33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$)40 GeO_2 . На рисунках 1 и 2 приведены спектры КР и ИК германосиликатных стекол с содержанием оксида германия до 40 мол. %.

При сопоставлении спектров 20 GeO_2 (рис. 1) и 33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2 + 20\text{GeO}_2$ [Bykov et al., 2011] можно наблюдать одни и те же полосы (~ 555, ~ 870 и ~ 1090 cm^{-1}), различающиеся соотношением интенсивности. Наблюдаемая в спектрах КР стекл полоса в области 1090 cm^{-1} , обусловлена колебаниями

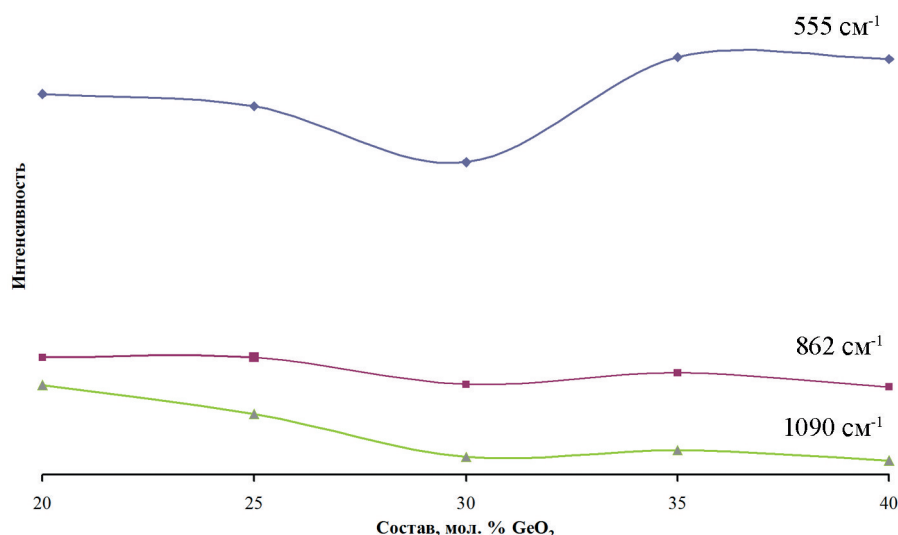


Рис. 3. Интенсивности полос 555, 862 и 1090 см⁻¹ спектров КР германо-силикатных стекол, содержащих 20, 25, 30, 35 и 40 мол. % GeO₂

концевых группировок в структурных единицах Q³(Si) [Анфилов и др., 2005]. Наряду с этой полосой в высокочастотной области спектров присутствует полоса с максимумом в области 862 см⁻¹. Эта полоса обусловлена колебаниями тетраэдров GeO₄ с одним немостиковым атомом кислорода [Furukawa and White, 1980; Henderson and Wang, 2002], которые являются германатными аналогами структурных единиц Q³(Si). В области низких частот наблюдается полоса в области 555 см⁻¹, обусловленная симметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(Ge). Колебания высококоординированных полиэдров германия – октаэдров GeO₆, которым соответствуют полосы в области 600-650 см⁻¹ [Анфилов и др., 2005; Furukawa and White, 1980], в спектрах германосиликатных стекол и расплавов отсутствуют.

В спектре стекла, содержащего 16,6% оксида германия [Bykov et al., 2011], доминирует полоса 1090-1110 (Q³(Si)), тогда как в высокочастотной области спектра стекла состава 20 % оксида германия (рис. 1), полоса 862 (Q³(Ge)) обладает большей интенсивностью. Дальнейшее увеличение содержания германия в стекле приводит к уменьшению интенсивности полос 1090 и 862 см⁻¹, тогда как полоса 555 см⁻¹ растет. Соотношение интенсивностей полос показано на рисунке 3, из чего можно заключить, что при добавлении оксида германия в систему до 30 мол. %

количество структурных единиц Q³(Si) уменьшается резко, а далее близко к нулю. Интенсивность полосы, характеризующей структурные единицы Q³(Ge), незначительно уменьшается на протяжении всего графика, что связано с увеличением соотношения Ge/Na. По той же причине увеличивается количество мостиковых связей Si-O-Ge и растет интенсивность полосы 555 см⁻¹.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-35-60045 и № 18-05-00079).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы, 2005, М.: Наука, 357 с.
2. Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts // Russian Metallurgy (Metally), 2011 В.8., Р. 719-722.
3. Furukawa T., Fox K. E., White W. B. Crystallization of binary alkali germanate glasses // Journal of Materials Science, 1980, Vol. 15, No. 7, P. 1648-1662.
4. Henderson G.S., Wang H.M. Germanium coordination and the germanate anomaly // European Journal of Mineralogy, 2002, Vol. 14, No. 4, P. 733-744.